

Rec'd PCT/PTC 06 OCT 2004

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
16 octobre 2003 (16.10.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/084890 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C03C 17/02, 4/14,

H01J 9/18, 29/02, C03B 23/047, 33/06

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/01108

(22) Date de dépôt international : 8 avril 2003 (08.04.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/04378 8 avril 2002 (08.04.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MARTIN,
Dorothee [FR/FR]; 5, allée de Longchamp, F-92150
Suresnes (FR). JOUSSE, Didier [FR/FR]; 27, rue du
Maréchal Foch, F-95150 Taverny (FR).(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39,
quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: ELECTRONICALLY CONDUCTIVE SPACERS, METHOD FOR MAKING SAME AND USES IN PARTICULAR FOR DISPLAY SCREENS

(54) Titre : ESPACEURS POSSEDANT UNE CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLI-
CATIONS NOTAMMENT POUR LES ECRANS DE VISUALISATION

(57) Abstract: The invention concerns a spacer designed to maintain a gap between two substrates made of glass sheets, more particularly a gap with limited thickness, generally less than a few millimeters, over the entire surface of the sheet substrates, in a device such as a display screen, a vacuum insulating glass or a planar lamp, the surface of said spacer being at least partly electronically conductive. The invention is characterized in that said spacer consists of a core having no electronic conductivity, whereof the shape and the constituting material are selected to ensure thermomechanical resistance of the substrates in the final device, said core being coated at least partly with at least a glass layer having electronic conductivity and adapted to impart to the spacer electronic conductivity of 10^{-13} to $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ at 50°C .

(57) Abrégé : Espaceur destiné à maintenir un espace entre deux substrats formés de feuilles de verre, plus particulièrement un espace d'épaisseur limitée, généralement inférieure à quelques millimètres, sur toute la surface des substrats en feuilles, dans un dispositif tel qu'un écran de visualisation, un vitrage isolant sous vide ou une lampe plane, la surface dudit espaceur étant au moins en partie électroniquement conductrice, caractérisé par le fait que ledit espaceur est formé d'un cœur ne présentant pas de conductivité électronique, dont la forme et le matériau constitutif sont choisis pour permettre d'assurer la tenue thermo-mécanique des substrats dans le dispositif final, ledit cœur étant revêtu au moins en partie d'au moins une couche d'un verre présentant une conductivité électronique de 10^{-13} à $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 50°C .

ESPACEURS POSSEDANT UNE CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS NOTAMMENT POUR LES ECRANS DE VISUALISATION.

La présente invention concerne les espaceurs (ou entretoises) destinés à maintenir espacés deux substrats constitués par des feuilles d'un matériau tel que du verre.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à de telles applications, l'invention sera plus particulièrement décrite avec référence à des espaceurs utilisés pour maintenir un espace entre deux feuilles de verre, plus particulièrement un espace d'épaisseur limitée, généralement inférieure au millimètre ou à quelques millimètres, sur toute la surface des feuilles de verre.

Une telle configuration est largement recherchée pour la réalisation d'écrans pour la visualisation, quelle qu'en soit la technologie ; il s'agit par exemple d'écrans à plasma, d'écrans à émission de champ (FED), tels que les écrans à micropointes, d'écrans à électroluminescence, etc....

Une telle configuration peut être également recherchée pour la réalisation de vitrages isolants sous vide ou de lampes planes, de tels dispositifs comprenant au moins deux feuilles de verre, au moins un espacement devant être maintenu entre deux feuilles voisines. L'expression « lampes planes » doit être comprise comme englobant des lampes pouvant présenter une courbure sur au moins une partie de leur surface, quelle que soit par ailleurs la technologie de ces lampes.

Dans les écrans ou autres dispositifs précités, il est impératif qu'au moins les feuilles de verre extérieures ou autres substrats extérieurs, c'est-à-dire qui sont à la vue d'un observateur, présentent une transparence optique élevée. Les espaceurs doivent par conséquent être le moins visibles possible.

Il faut aussi qu'au cours de l'utilisation des écrans de visualisation, les emplacements des espaceurs ne

deviennent pas visibles par apparition soit de zones brillantes soit de zones sombres autour desdits espaceurs. Dans le cas précis des écrans de visualisation, ce phénomène perturbe bien entendu la qualité de l'image et ne peut donc être toléré. Ce phénomène de brillance et/ou d'assombrissement autour des espaceurs est déjà connu et expliqué. En effet, ce phénomène est dû à l'implantation de charges au niveau de l'espaceur du fait du coefficient d'émission secondaire du matériau, défini par le rapport du nombre d'électrons secondaires réémis sur le nombre d'électrons primaires reçus ; un coefficient différent de 1 conduit à un effet de charge local qui selon qu'elle soit positive ou négative conduit à un effet de brillance ou d'assombrissement, lié à la déviation de la trajectoire des électrons.

Différents types d'espaceurs sont connus dans la technique : un premier type d'espaceur connu est un espaceur en verre, notamment sous forme de billes ou de cylindres polis de façon à être le moins visible possible.

Il est également connu de réaliser des espaceurs en verre de type fibres ayant une section de type rectangulaire.

Des espaceurs perfectionnés par rapport à ces derniers sont connus par la demande de brevet européen EP-A-0 627 389, laquelle décrit un procédé de fabrication de polyèdres en verre de section polygonale suivant lequel on étire un barreau primitif de section polygonale, avantageusement poli sur toutes ses faces latérales, on découpe le barreau étiré en plusieurs tiges, on rassemble ces tiges parallèlement les unes aux autres de telle sorte qu'elles soient bien tenues, on les découpe à une longueur désirée, on polit les extrémités des tiges toutes ensemble et on les désolidarise les unes des autres. En particulier, on fabrique selon ce procédé des polyèdres de verre possédant une section sensiblement du type polygonal dont les dimensions des côtés sont inférieures au

millimètre et dont les angles du polygone sont arrondis avec un rayon de courbure inférieur à 10 microns.

Le brevet américain US-A-5 675 212 propose des espaceurs non pas en verre, jugé pas assez résistant, mais en céramique. Un mode particulier de réalisation consiste en des espaceurs en céramique composés d'un cœur électriquement isolant et d'une couche de revêtement électriquement conductrice, formée de céramique comprenant des oxydes de métaux de transition, tels que Cr, Ti, Fe et V.

La demande internationale WO 99/56302 décrit des espaceurs en verre de forme polygonale qui peuvent être mis en place de façon précise sans empiéter sur les zones de « pixels » des écrans. Par ailleurs, un moyen est également décrit dans ce document pour empêcher que l'image ne soit perturbée au voisinage de l'espaceur par des zones brillantes ou des zones sombres dans un écran de visualisation, par exemple de type plasma ou à émission de champ (FED) : afin d'éviter une accumulation de charges à travers l'espaceur, et ainsi un risque d'effet de « claquage » (phénomène décrit à la page 8, lignes 3 à 15 de WO 99/56302), l'espaceur peut présenter au moins en partie une surface présentant une conduction électronique. La conduction électronique est conférée par un revêtement conducteur, lequel peut être réalisé à partir de silicium amorphe, dopé ou non avec du bore, du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine déposé par pyrolyse en phase gazeuse (CVD), ou à partir d'éléments conducteurs (argent, or, cuivre), mais que l'on fait migrer en surface en appliquant un traitement thermique ou un échange ionique.

La demande internationale WO 01/66478 décrit des espaceurs en verre qui présentent une conductivité électronique non plus en surface mais en volume. Pour obtenir la conductivité en question, on utilise un verre de composition particulière : la matrice verrière comprend au

moins 1% d'oxydes d'éléments de transition existant sous plusieurs degrés d'oxydation.

Il est cependant apparu que ces verres spéciaux ne répondaient pas toujours aux exigences de propriétés
5 thermo-mécaniques.

La Société déposante a recherché à remédier à cet inconvénient et à fabriquer des espaceurs aptes à répondre aux exigences de propriétés thermo-mécaniques tout en présentant une conductivité électronique leur permettant de
10 rester invisibles par suite de l'évacuation des charges positives ou négatives susceptibles de s'accumuler localement (« effet de charge local », cf page 3, lignes 1 à 7 de WO 01/66478). Elle a découvert qu'il n'était pas nécessaire d'utiliser un verre spécial tel que décrit dans
15 WO 01/66478 pour constituer l'ensemble de l'espaceur, et qu'il suffisait d'utiliser ce verre ou un verre du même type en revêtement de tout ou partie de l'espaceur, ce dernier étant fait du matériau répondant au mieux aux propriétés thermo-mécaniques recherchées.

20 L'espaceur selon l'invention reste donc invisible car la couche électriquement conductrice qui le revêt permet d'évacuer les charges précitées sur une profondeur inférieure ou égale à 10 μm , équivalente à la profondeur de pénétration des électrons. Les espaceurs de l'invention
25 possèdent donc un cœur qui peut avantageusement être en le même verre que les substrats, les propriétés thermo-mécaniques des espaceurs étant alors similaires à celles des substrats. Ils permettent aussi d'avoir un bon compromis entre le coût et la tenue mécanique.

30 La présente invention a donc d'abord pour objet un espaceur destiné à maintenir un espace entre deux substrats formés de feuilles de verre, plus particulièrement un espace d'épaisseur limitée, généralement inférieure à quelques millimètres, sur toute
35 la surface des substrats en feuilles, dans un dispositif tel qu'un écran de visualisation, un vitrage isolant ou une

lampe plane, la surface dudit espaceur étant au moins en partie électroniquement conductrice, caractérisé par le fait que ledit espaceur est formé d'un cœur ne présentant pas de conductivité électronique, dont la forme et le matériau constitutif sont choisis pour permettre d'assurer la tenue thermo-mécanique des substrats dans le dispositif final, ledit cœur étant revêtu au moins en partie d'au moins une couche d'un verre présentant une conductivité électronique et apte à conférer à l'espaceur une conductivité électronique à 50°C de 10^{-13} à $10 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, de préférence de 10^{-12} à $10^{-2} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, et mieux encore de 10^{-8} à $10^{-2} \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

La conductivité électronique est distincte de la conductivité ionique telle qu'observée pour les verres traditionnels sodocalciques qui contiennent des alcalins. La conductivité électronique du cœur est selon la présente invention nulle ou substantiellement nulle car il peut toujours y avoir un résidu de conductivité électronique due par exemple à des impuretés de fer toujours présentes dans les matières premières. De même, dans le revêtement, il peut par exemple exister un peu d'alcalins susceptibles de migrer et contribuant ainsi à une conductivité ionique, même si sa valeur est beaucoup plus faible que la conductivité électronique.

Pour des raisons de rendement énergétique, la puissance perdue par la conduction électronique des espaceurs doit rester inférieure à une valeur fixée ; elle est par exemple comprise entre 1 et 50 W/m^2 pour des écrans à micropointes.

En particulier, le verre constituant une couche de revêtement comprend au moins 1% molaire, de préférence au moins 5% molaire, d'au moins un oxyde d'un élément de transition des groupes IB, IIIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la Classification Périodique des Eléments pouvant exister sous plusieurs degrés d'oxydation. A titre d'exemples de tels éléments de transition, on peut citer V, Cr, Mn, Fe,

Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm et Yb. Comme exemples d'oxydes correspondants, on peut citer Fe_2O_3 et V_2O_5 .

L'introduction d'éléments de transition peut
5 présenter un autre avantage que celui de conférer la conductivité électronique à l'espaceur. En effet lorsque ces éléments de transition présentent un fort pouvoir de coloration, par exemple dans le cas de Fe et Cr, il est possible d'obtenir un aspect noir ou sombre de l'espaceur
10 résultant, au moins en ce qui concerne la section des espaceurs vue à travers le substrat sur lesquels ils sont déposés. Cet aspect noir peut permettre dans le cas de certains écrans, de considérer l'espaceur comme un élément constitutif du « black matrix », c'est-à-dire du réseau
15 noir qui définit les pixels et qui correspond à la zone où les espaceurs sont fixés. En effet, il est alors possible de fixer les espaceurs directement sur les substrats sans matériau de « collage » intermédiaire. Une première possibilité est alors d'insérer les espaceurs dans le
20 « black matrix » dans lequel est évidée au préalable une zone, par exemple par photolithographie, pour dégager une empreinte de dimensions à peine supérieures à celles de l'espaceur. Cette opération peut suffire à solidariser l'espaceur avec le substrat. Une seconde possibilité, éventuellement mise en oeuvre simultanément avec la
25 précédente, consiste à fixer l'espaceur au substrat par « anodic bonding », c'est-à-dire à appliquer un champ électrique et une température donnés pour établir un lien chimique entre les deux matériaux, dans la mesure où des
30 ions alcalins sont présents dans la matrice verrière de cœur de l'espaceur.

Conformément à la présente invention, le verre constituant une couche du revêtement est notamment un verre présentant la composition suivante, en % molaire, pour un
35 total de 100% molaire :

	(A) SiO_2	25-75
5	(B) au moins un oxyde d'un élément de transition tel que défini ci-dessus ...	1-30
	(C) Al_2O_3	0-40
	(D) ZrO_2	0-10
10	(E) au moins l'un parmi Li_2O , Na_2O et K_2O ...	0-10
	(F) au moins l'un parmi MgO , CaO , SrO et BaO	0-40
	(H) B_2O_3	0-30
15	(I) P_2O_5	0-5
	(J) TiO_2	0-10
20	(K) ZnO	0-10
	(M) les additifs usuels	0-1
25	(N) les impuretés usuelles	complément à 100% molaire

(A) SiO_2 est un oxyde formateur de réseau ; sa teneur sera avantageusement inférieure à 73% pour diminuer les températures de fusion et prévenir une dégradation trop rapide des réfractaires constituant le four. En dessous de 25%, la stabilité des verres devient insuffisante et les risques de dévitrification augmentent.

(C) Al_2O_3 apporte à la matrice verrière un rôle stabilisant et permet notamment de limiter les risques de dévitrification, particulièrement pour de faibles teneurs en silice. Sa teneur est avantageusement inférieure à 35% et, de préférence, inférieure à 20%, de sorte que la viscosité de la matrice verrière à haute température ne soit pas trop importante.

(D) ZrO_2 , à la différence d' Al_2O_3 , n'augmente pas la viscosité de la matrice verrière à haute température. Sa teneur n'excède pas 10% et, de préférence, 8% pour

simplifier la fusion et limiter les risques de dévitrification.

(E) Concernant les oxydes alcalins (E), ceux-ci sont
5 introduits dans la matrice verrière essentiellement pour
les conditions d'élaboration du verre, et plus
particulièrement pour maintenir la température de fusion et
la viscosité à haute température dans des limites
acceptables et pour améliorer l'homogénéisation de la
10 composition lors de la fusion. Leur teneur est
avantageusement maintenue en dessous de 10% et, de
préférence, encore en dessous de 5%, du fait de leur
mobilité qui pourrait perturber la conductivité
électronique recherchée.

15

(F) Concernant les oxydes alcalino-terreux (F), ils
sont introduits pour des raisons semblables à celles des
oxydes alcalins et, en outre, ils permettent d'améliorer la
stabilité du verre vis-à-vis des risques de
20 dévitrification. Les oxydes lourds, tels que SrO ou BaO,
sont notamment favorisés pour limiter la mobilité des ions
alcalins et, en conséquence, diminuer la conductivité
ionique et prévenir les risques de contamination par
exemple des écrans par les ions alcalins. On indique en
25 effet que la diffusion des alcalins perturbe la
conductivité électronique et conduit à un phénomène de
vieillissement de la couche lorsqu'elle est sollicitée sous
un fort champ électrique (différence de potentiel
anode/cathode) par exemple dans les FED.

30

(H) L'invention prévoit encore de pouvoir introduire
l'oxyde B_2O_3 dans des teneurs n'excédant pas 30% et
avantageusement inférieures à 10%, pour conserver des
propriétés mécaniques satisfaisantes. B_2O_3 permet
35 notamment d'améliorer l'homogénéité de la composition lors
de la fusion et diminue les températures de fusion de

ladite composition, lorsqu'il se substitue à SiO_2 . Il permet encore de diminuer la viscosité à haute température. Selon une autre variante de l'invention, la matrice verrière est de type borosilicate et la teneur en B_2O_3 est
5 alors supérieure à 8% et, de préférence, supérieure à 10%.

(I) L'oxyde P_2O_5 peut également être utilisé dans des teneurs n'excédant pas 5% pour notamment diminuer la viscosité à haute température.

10

(J) (K) Les oxydes TiO_2 et ZnO peuvent encore être utilisés pour des raisons semblables à celles évoquées pour B_2O_3 et P_2O_5 , notamment en termes de régulation des paramètres de fusion des compositions de verre.

15

Le choix de l'ensemble des oxydes est fait de manière à contrôler la conductivité σ (conductivité électronique + ionique), le coefficient δ d'émission secondaire et les caractéristiques diélectriques ϵ de
20 l'espaceur. En effet, les trois grandeurs σ , δ et ϵ ont une incidence sur la valeur de la charge et du potentiel de surface et donc par exemple dans les FED, sur l'amplitude du phénomène d'assombrissement/brillance autour des espaceurs. Le choix des oxydes s'effectue aussi de manière
25 à limiter, d'une part, les phénomènes de vieillissement, et, d'autre part, les pertes énergétiques.

(M) (N) D'autres éléments supplémentaires peuvent être présents dans la matrice verrière, avec des teneurs
30 inférieures à 1%. Ils sont introduits, par exemple, pour faciliter la fusion et l'affinage (As, Sb, F, Cl, SO_3 , ...), ou bien alors ils sont introduits sous forme d'impuretés dans les matières premières utilisées ou d'impuretés provenant de l'usure des réfractaires.

35

Le verre de revêtement peut être élaboré dans un creuset à haute température. Le contrôle des conditions du rédox du verre, c'est-à-dire des proportions respectives de chacun des degrés d'oxydation possibles de chacun des cations, est réalisé par contrôle de la nature plus ou moins réductrice de l'atmosphère de fusion, par la température du bain de fusion, éventuellement par l'insertion d'éléments réducteurs tels que coke ou autre, par exemple un gaz, dans le bain de fusion. Ce contrôle du rédox va notamment permettre de maîtriser la conduction électronique pour qu'elle autorise une évacuation des charges tout en limitant les pertes énergétiques.

Conformément à la présente invention, le revêtement peut être constitué de plusieurs couches, mais on préfère un revêtement à une seule couche pour des raisons de coûts.

L'épaisseur d'une couche du verre de revêtement peut varier dans une large mesure : elle peut être de 1 à 10 000 nm, de préférence de 1 à 2000 nm.

Conformément à une autre caractéristique de l'espaceur selon la présente invention, entre le cœur et le revêtement, peut avoir été disposée au moins une couche d'au moins un agent améliorant l'adhésion et/ou l'accrochage du revêtement sur le cœur. A titre d'exemples de ces agents, on peut citer NiCr et Al_2O_3 .

Le cœur de l'espaceur selon l'invention peut être fait d'une matière choisie parmi les verres ; les céramiques ; et les polymères.

On préfère les verres, car contrairement aux polymères, le verre n'a pas tendance à se déformer ni à s'affaïsser sous l'effet de la chaleur (un traitement thermique est nécessaire pour sceller les bords d'un écran). Les céramiques ont une bonne tenue mécanique, mais comparativement au verre, il est plus difficile de faire

varier leur forme et aussi leur mise en oeuvre est plus coûteuse.

On peut utiliser tout type de verre, mais, de préférence, on choisira le verre parmi les verres sodocalciques, les verres de type alumino-silicate et les verres de type borosilicate. Le verre choisi pourra être photosensible mais ce choix n'est pas particulièrement préféré.

De préférence, le verre de cœur est choisi pour avoir des propriétés thermo-mécaniques similaires à celles des substrats. Le cœur d'un espaceur selon l'invention peut même très avantageusement être constitué du même verre que celui formant les substrats avec lesquels l'espaceur est destiné à être utilisé.

Ainsi, on peut avantageusement choisir un verre de cœur ayant un coefficient de dilatation entre 20 et 300°C compris entre 60×10^{-7} et $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de préférence compris entre 60×10^{-7} et $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particulier compris entre 75×10^{-7} et $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, le coefficient de dilatation pour un verre de type borosilicate pouvant cependant être compris entre 30×10^{-7} et $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Egalement, on peut avantageusement choisir un verre de cœur ayant une température correspondant au Strain Point, suffisamment élevée pour qu'il ne s'affaisse pas pendant l'étape de scellement périphérique des substrats en vue de former des écrans FED notamment. En général, cette température (T_{strain}) est supérieure à 500°C, de préférence supérieure à 540°C.

Egalement, le verre de cœur a avantageusement un module élastique E élevé, par exemple supérieur à 90 GPa, de préférence supérieur à 100 GPa, en particulier supérieur à 130 GPa. On augmente le module élastique E en introduisant des oxydes (G') dans la composition du verre - ce qui a également pour effet d'augmenter la densité du verre - ou encore en introduisant de l'azote - ce qui

permet d'avoir un module E supérieur à 130 GPa. L'introduction des oxydes (G') et de l'azote est décrite de façon plus détaillée dans ce qui suit, dans les paragraphes respectivement (G') et (L').

5 La Société déposante a mis en évidence que le module d'élasticité est la propriété des espaceurs, notamment lorsque ceux-ci sont réalisés selon le procédé décrit dans EP-A-0 627 389, qui détermine la résistance mécanique des espaceurs lorsque ceux-ci sont soumis à la
10 pression exercée par les substrats plans, formant par exemple un écran, entre lesquels un vide est réalisé. Il était jusque là d'usage de penser, tel que l'illustre US-A-5 675 212, que le facteur prépondérant déterminant la résistance des espaceurs en verre pour ces
15 applications était la présence de micro-fissures en surface des espaceurs. Ainsi, la Société déposante a mis en évidence que notamment dans le cas des espaceurs réalisés selon le procédé décrit dans EP-A-0 627 389, les propriétés mécaniques de l'espaceur dépendent directement de son
20 instabilité élastique et donc de son module d'élasticité ; elle interprète ce phénomène par un état de surface particulièrement remarquable des espaceurs après fabrication selon ce procédé, sans aucune autre intervention ; c'est-à-dire que les espaceurs réalisés
25 selon ce procédé sont exempts de défauts pouvant conduire à une rupture lorsqu'ils sont soumis aux contraintes liées à leur applications.

 L'intérêt d'avoir un module E élevé est important car alors la résistance mécanique du verre de cœur étant
30 améliorée, on peut diminuer le nombre des espaceurs. Par conséquent, on peut augmenter la conductivité électronique et/ou l'épaisseur de la couche de revêtement tout en préservant une perte énergétique globale via la fonction espaceur à une valeur acceptable. Un autre intérêt est que
35 le coût de placement de l'espaceur est diminué.

On peut citer un verre de cœur présentant la composition suivante, en % molaire, pour un total de 100% molaire :

5	(A') SiO_2	25-75
	(C') Al_2O_3	0-40
	(D') ZrO_2	0-10
10	(E') au moins l'un parmi Li_2O , Na_2O et K_2O ...	0-10
	(F') au moins l'un parmi MgO , CaO , SrO et BaO	0-40
15	(G') au moins un oxyde d'au moins l'un parmi Y, La et les éléments de la série des lanthanides	0-25
	(H') B_2O_3	0-30
20	(I') P_2O_5	0-5
	(J') TiO_2	0-10
25	(K') ZnO	0-10
	(L') azote sous forme combinée	0-20
	(M') les additifs usuels	0-1
30	(N') les impuretés usuelles	complément à 100% molaire

Les différents constituants (A'), (C'), (D'),
 35 (E'), (F'), (H'), (I'), (J'), (K'), (M') et (N') de cette
 composition de verre de cœur ont été décrits de façon plus
 détaillée ci-dessus avec référence aux constituants
 respectivement (A), (C), (D), (E), (F), (H), (I), (J), (K),
 (M) et (N) du verre de revêtement. Des compléments utiles
 40 pour écrire ces constituants de verre de cœur ainsi qu'une
 description détaillée des constituants (G') et (L') sont
 donnés ci-après. On se reportera également à WO 01/66478
 pour d'autres détails si nécessaire. Il va de soi que les
 proportions de (A) et (A'), (C) et (C') etc...
 45 respectivement dans le cœur et le revêtement d'un espaceur

selon la présente invention ne sont pas nécessairement identiques.

(A') La teneur en SiO_2 sera, de préférence, inférieure à 55% lorsque l'on souhaite privilégier les propriétés mécaniques, notamment le module d'élasticité. En dessous de 25%, la stabilité des verres devient insuffisante et les risques de dévitrification augmentent.

10 (C') Au-delà de 5%, Al_2O_3 contribue avantageusement à améliorer les propriétés mécaniques, notamment le module d'élasticité.

(D') ZrO_2 , comme Al_2O_3 , permet d'augmenter la 15 température de Strain Point, ce qui est important notamment pour les espaceurs destinés aux écrans qui subissent des traitements thermiques durant leur fabrication.

(E') Avantageusement, la présence de l'oxyde Li_2O est 20 favorisée, lorsque des propriétés mécaniques, notamment le module d'élasticité, sont recherchées, les oxydes Na_2O et K_2O pouvant éventuellement être totalement absents de la matrice. Au contraire lorsque les contraintes économiques sont essentielles, l'oxyde Li_2O peut être absent de la 25 matrice, cet oxyde étant plus onéreux que les autres. Une teneur en oxydes alcalins d'au moins 1% est avantageusement requise pour obtenir une adhésion du type « anodic bonding ».

30 (F') Les oxydes alcalino-terreux permettent d'augmenter la température de Strain Point. Les oxydes MgO et CaO sont notamment favorisés lorsque l'on recherche un module d'élasticité élevé.

35 (G') L'introduction d'au moins un oxyde (G') dans la matrice verrière permet d'atteindre des valeurs de module d'élasticité pouvant atteindre 140 GPa. De préférence, la

somme des teneurs en oxydes (G') est supérieure à 1% et avantageusement n'excède pas 25%. Les oxydes (G') sont, de préférence, choisis parmi les suivants : Y_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 ,
5 Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 .

(H') Lorsque l'on cherche un module d'élasticité élevé, B_2O_3 est introduit dans des teneurs de préférences inférieures à 5%.

10

(I') P_2O_5 peut également être utilisé dans des teneurs n'excédant pas 5% pour notamment diminuer la viscosité à haute température sans trop dégrader les propriétés mécaniques, notamment le module d'élasticité.

15

(J')(K') La présence de TiO_2 et ZnO sera particulièrement favorisée lorsque l'on souhaite obtenir des propriétés mécaniques, et notamment un module d'élasticité, renforcées.

20

(L') L'invention prévoit encore avantageusement d'introduire de l'azote dans la matrice verrière. Cette introduction permet selon l'invention d'obtenir des modules d'élasticité supérieur à 140 GPa et pouvant atteindre
25 180 GPa. L'introduction d'azote peut être obtenue durant la fusion en effectuant celle-ci sous atmosphère neutre ou réductrice par exemple d'argon, d'azote ou d'un mélange d'azote et d'hydrogène. L'azote est alors introduit dans les matières premières sous forme par exemple de Si_3N_4 ,
30 AlN , BN . L'azote présente également l'avantage de pouvoir obtenir une coloration noire des espaceurs.

(M')(N') On se reportera au paragraphe (M)(N) ci-dessus.

L'élaboration du verre de cœur s'effectue de façon connue en soi, comme cela a été indiqué ci-dessus pour l'élaboration du verre de revêtement.

Le cœur de l'espaceur selon l'invention peut
5 présenter n'importe quelle forme, telle qu'un prisme, en particulier un prisme droit à base carrée, rectangulaire, trapézoïdale, cruciforme ..., un cylindre, en particulier un cylindre droit de section circulaire, ou une sphère.

Les cœurs de forme sphérique ne sont pas préférés
10 car ils ont tendance à rouler et à solliciter fortement les substrats à cause de la faible surface de contact espaceur/substrat.

Comme formes de cœur particulièrement préférées, on peut citer les polyèdres de verre tels que décrits dans
15 EP-A-0 627 389 et/ou fabriqués par le procédé tel que décrit dans ce même document, ainsi que toutes les formes décrites pour les espaceurs dans WO 99/56302. Ces derniers sont décrits comme possédant une section d'appui sensiblement polygonale présentant au moins une surface
20 d'appui rectiligne qui s'inscrit dans un rectangle possédant les dimensions a , b et l'espaceur s'élevant sur une hauteur l , et leurs dimensions vérifiant les relations suivantes : $a < 300 \mu\text{m}$; $0,2 \text{ mm} < l < 20 \text{ mm}$; et $b/a < 1000$, et de préférence $b/a < 200$:

- 25 - On peut à titre d'exemples citer les cœurs de type poutrelles allongées ou « ribs » dont la section d'étirage est trapézoïdale, la surface d'appui, c'est-à-dire la surface au contact par exemple d'une feuille de verre, est rectangulaire et possède les dimensions a , b ,
30 la hauteur l de l'espaceur permettant de maintenir un espace identique l entre deux feuilles de verre.
- On peut également citer les cœurs de type piliers ou « pillars », dont la section d'étirage est en forme de croix, la section d'appui qui correspond cette fois-ci à
35 la section d'étirage possède une surface rectiligne

rectangulaire de dimensions a, b, l'espaceur possédant en outre une hauteur l.

Les Figures 3 et 4 de WO 99/56302 illustrent respectivement une forme de poutrelle et une forme de pilier de section cruciforme. On préfère ces deux formes données à titre d'exemples pour des raisons de résistance mécanique, et aussi parce que les pièces sont plus faciles à placer sur le substrat du fait de leur géométrie.

On peut également mentionner des cœurs de forme cylindrique avec un diamètre du même ordre de grandeur que la valeur a ci-dessus.

L'espaceur selon la présente invention présente avantageusement une résistance électrique au passage du courant comprise entre 10^{-5} et 10^7 G Ω , et de préférence supérieure à 0,1 G Ω .

Avantageusement encore, l'espaceur présente une densité supérieure à 3, ce qui facilite sa manipulation et sa mise en place.

L'espaceur selon la présente invention est avantageusement du type de ceux présentant la forme de piliers ou de poutrelles allongées, des électrodes métalliques ayant été déposées sur les sections des piliers ou les arêtes des poutrelles allongées pour faciliter l'évacuation des charges de surface depuis l'espaceur vers les électrodes disposées sur les substrats.

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'un espaceur tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait qu'on dépose au moins une couche de verre de revêtement sur au moins une partie d'au moins un élément choisi parmi un cœur déjà fabriqué ou un élément obtenu à un stade de la fabrication de ce dernier, le verre utilisé pour le dépôt ayant une composition choisie pour que, si cette composition est modifiée lors du dépôt, elle ait dans le produit fini la composition telle que définie ci-dessus.

Le cœur peut être fabriqué par les opérations successives suivantes :

- étirage d'un barreau primitif de section polygonale, avantageusement poli sur toutes ses faces latérales ;
- 5 - découpe du barreau étiré en plusieurs tiges ;
- rassemblement de ces tiges parallèlement les unes aux autres de telle sorte qu'elles soient bien tenues ;
- découpe à une longueur désirée pour former des
- 10 - éventuellement polissage des extrémités des espaceurs tous ensemble ; et
- désolidarisation des espaceurs les uns des autres, les opérations de dépôt de la ou des couches de revêtement étant effectuées sur le barreau primitif avant qu'il ne
- 15 soit étiré et/ou la tige avant qu'elle ne soit découpée à la longueur désirée et/ou sur les extrémités des espaceurs rassemblés et/ou sur les espaceurs individuels.

Le revêtement peut ainsi être déposé :

- soit sur le barreau primitif avant qu'il ne soit étiré,
- 20 la couche de revêtement étant étirée simultanément au cœur ;
- soit directement sur la tige (ou fibre) avant qu'elle ne soit découpée à la longueur désirée ; cette manière de procéder est intéressante ;
- 25 - soit sur le cœur formé après étirage du barreau primitif et découpage.

Dans les deux premiers cas, seules les faces latérales de l'espaceur final porteront le revêtement en question ; dans le troisième cas, toutes les faces de

30 l'espaceur seront revêtues, sauf éventuellement une.

On rappellera le procédé connu par EP-A-0 627 389 pour la fabrication des cœurs : un barreau primitif passe dans un anneau chauffant qui permet d'étirer le verre en tiges qui sont rassemblées parallèlement les unes aux

35 autres et solidarisées dans un liant approprié, par exemple une cire à bas point de fusion ou une colle. On souligne

que du fait du passage du barreau dans l'anneau chauffé à température élevée, les faces latérales des tiges présentent un aspect « poli au feu » suffisant pour éviter d'avoir à effectuer un polissage supplémentaire (afin de
5 réduire le nombre et la taille de défauts tels que des écailles). L'ensemble de tiges est découpé, éventuellement poli mécaniquement au niveau des sections de verre, pour former des espaceurs qui sont récupérés par fusion ou dissolution du liant. Cette manière de procéder permet
10 d'obtenir des dimensions précises avec un coût réduit.

Conformément à un premier mode de réalisation du procédé selon la présente invention, on forme la ou les couches de revêtement par évaporation, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- 15 - dans une enceinte sous vide, déposer au moins un élément à revêtir placé sur un support et placer un récipient réfractaire contenant le verre à déposer ;
et
- chauffer le récipient réfractaire à une température
20 comprise entre 500 et 2000°C tout en maintenant le ou les éléments à revêtir à une température inférieure (généralement inférieure d'au moins 20°C), pour créer des conditions dans lesquelles le verre se sublime et vient former une couche de revêtement à la surface du
25 ou des éléments à revêtir.

Conformément à un second mode de réalisation, on forme la ou les couches de revêtement par pulvérisation, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- dans une enceinte contenant un gaz sous faible
30 pression, placer une cible constituée du verre à déposer face à au moins un élément à revêtir ;
- provoquer l'ionisation du gaz contenu dans l'enceinte (formation d'un « plasma ») ; et
- contrôler le potentiel électrique de la cible de telle
35 sorte que des particules gazeuses viennent par bombardement de la cible en détacher de la matière,

laquelle vient ensuite se déposer sur le ou les éléments à revêtir.

Dans l'un ou l'autre de ces deux modes de réalisation, on a remarqué que le rédox joue un rôle important dans les propriétés du revêtement qui influent sur la valeur de la charge de surface, en particulier sur la conductivité électronique. Dans certaines conditions de dépôt, comme déjà indiqué, le rédox et/ou la composition du verre constituant le revêtement peuvent être différents de ceux du verre initial placé dans le creuset (cas de l'évaporation) ou constituant la cible (cas de la pulvérisation).

Conformément à des modes de réalisation particuliers du procédé selon l'invention, on peut déposer sur les éléments à revêtir au moins une couche d'un agent améliorant l'adhésion ou l'accrochage du revêtement avant de procéder au dépôt d'une couche de verre de revêtement ; on peut également appliquer à l'élément revêtu constitué par la tige avant découpe à la longueur désirée ou par le cœur final un traitement thermique sous atmosphère oxydante ou réductrice en vue d'ajuster la conductivité électronique et/ou le coefficient d'émission secondaire et/ou les propriétés diélectriques et/ou l'accrochage du revêtement.

Sur l'espaceur final, on peut former un dépôt métallique servant d'électrode. Pour cela, il est possible de procéder selon les techniques déjà connues, par exemple par pulvérisation ou évaporation d'un métal, sur le barreau primitif avant qu'il ne soit étiré et/ou sur les tiges individuelles et/ou sur les espaceurs rassemblés et/ou sur les espaceurs individuels.

La présente invention porte également sur un espaceur obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus ; sur l'utilisation de l'espaceur tel que défini ci-dessus ou fabriqué par le procédé tel que défini ci-dessus comme espaceur pour les écrans de visualisation, les vitrages sous vide et les lampes planes comprenant au moins deux

feuilles de verre ; ainsi que sur les écrans de visualisation, notamment de type plasma ou à émission de champ, en particulier du type à émission de champ (FED), vitrages sous vide et lampes planes comportant au moins
5 deux feuilles de verre espacées par des espaceurs tels que définis ci-dessus ou fabriqués par un procédé tel que défini ci-dessus.

Les Exemples suivants illustrent la présente
10 invention sans toutefois en limiter la portée.

Dans ces Exemples,

- σ exprime la conductivité électrique des verres et est
15 exprimée en $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; il s'agit de la somme des conductivités ionique et électronique.

La conductivité de la couche est mesurée de la manière suivante. La couche est déposée sur un substrat comportant des électrodes fines. La conductivité est
20 déduite de la mesure du courant lorsque l'on applique entre deux électrodes une différence de potentiel connue, et ayant mesuré par ailleurs l'épaisseur de la couche, la longueur des électrodes et la distance séparant ces électrodes. En outre, les mesures ont été
25 vérifiées pour des températures variant de 50 à 100°C. La conductivité électronique est ensuite distinguée de la conductivité ionique soit par des mesures à différentes fréquences et à différentes températures, soit en observant l'évolution de la conductivité lorsque
30 les échantillons sont soumis à une tension continue de 100 volts et à une température de 100°C. Dans le cas d'un échantillon conducteur ionique, on observe une rapide diminution de la conductivité en fonction du temps. Cette diminution de la conductivité est due à la
35 mobilité des ions qui migrent facilement sous le champ électrique, par exemple des ions Na. En revanche, dans

le cas d'un échantillon conducteur électronique, la conductivité est sensiblement stable en fonction du temps.

- 5 • E exprime le module d'élasticité ou module d'Young.
E a été mesuré par flexion quatre points sur des éprouvettes de dimensions $100 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, réalisées à partir des verres étudiés. Les barreaux, dans lesquels ont ensuite été taillées les éprouvettes, ont d'abord
10 subi un recuit d'une heure à une température correspondant à une viscosité de 10^{13} Poise, puis ont été ramenés à la température ambiante à raison de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.
- T_{strain} (Strain Point) est la température correspondant à
15 une viscosité de $10^{14,5}$ Poise.
- α est le coefficient de dilatation mesuré entre 20 et 300°C .
- 20 • d est la densité du verre.

Exemple 1

On a fabriqué un premier lot de cœurs d'espaceurs
25 (CE1) ayant la forme décrite dans la figure 4 de WO 99/56302 à partir d'un barreau primitif, dans une installation d'étirage connue telle que décrite dans EP-A-0 627 389, WO 99/56302 ou WO 01/66478. La composition de verre des cœurs CE1, exprimée en pourcentage molaire, et
30 les valeurs correspondantes de σ , E , T_{strain} , α et d sont indiquées dans le Tableau 1 ci-après.

Selon ce procédé d'étirage, il est possible de conserver quasiment le même profil de section entre le barreau primitif et le cœur d'espaceur résultant.

Après avoir étiré le barreau primitif ($a = 1 \text{ mm}$; $b = 21 \text{ mm}$) poli sur toutes ses faces dans l'installation d'étirage, on découpe le barreau étiré en plusieurs tiges ($a = 0,1 \text{ mm}$; $b = 2,1 \text{ mm}$), on rassemble les
 5 tiges les unes aux autres telles qu'elles soient bien tenues, on les découpe à la longueur de 3 mm , on polit mécaniquement les extrémités des tiges toutes ensemble et on les désolidarise les unes des autres pour obtenir les cœurs CE1. Ce procédé est décrit dans EP-A-0 627 389.

10 Dans une enceinte dans laquelle on peut faire le vide, on place, d'une part, des cœurs CE1 disposés sur un support ou porte-échantillon, et, d'autre part, un creuset en molybdène contenant le verre de revêtement VR à déposer sur les cœurs CE1.

15 La composition du verre VR est la suivante, en % molaire :

	SiO ₂	63,3
20	Fe ₂ O ₃	11,5
	V ₂ O ₅	1,5
	Al ₂ O ₃	0,2
25	Na ₂ O	2,7
	SrO	6,0
	BaO	14,8
30		<hr/>
		100

Le verre VR a les propriétés suivantes :

	σ à 50°C ($\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) :	8×10^{-11}
35	E (GPa)	: 81
	T _{strain} ($^\circ\text{C}$)	: 548
	α (10^{-7} K^{-1})	: 81
	d	: 3,51.

On établit dans l'enceinte une pression absolue d'environ 10^{-6} mbar et on conduit le dépôt d'une couche du verre VR de 200 nm d'épaisseur, à la vitesse de 1 nm/s. Pendant l'étape de dépôt, on fait tourner le porte-
 5 échantillon sur lesquels sont maintenus les cœurs CE1, de manière à obtenir une couche d'épaisseur homogène sur toutes les faces des cœurs.

Exemples 2 et 3

10

On a reproduit l'Exemple 1 en remplaçant le verre de cœur CE1 par les verres de cœur respectivement CE2 et CE3, dont les compositions et les valeurs σ , E, T_{strain} , α et d sont rapportées dans le Tableau 1.

15

Le verre VRc formant la couche de surface des espaceurs selon les exemples 1 à 3 a été analysé par SIMS. Sa composition est la suivante, en % molaire :

20

SiO₂ 66,3

Fe₂O₃ 26,5

V₂O₅ 3,3

25

Al₂O₃ 0,1

Na₂O 2,2

SrO 0,1

BaO 1,5

30

100

Comparé au verre VR, le verre VRc est enrichi en
 35 oxydes d'éléments de transition Fe et V qui contribuent à améliorer la conductivité électronique.

Le verre VRc présente une conductivité électrique σ égale à $3 \times 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mesurée à 20°C. Cette valeur est très supérieure à la valeur de σ égale à $8 \times 10^{-12} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ obtenue pour le verre VR mesurée dans les mêmes
5 conditions. Un essai de fusion a montré que le verre VRc n'est pas fusible : on pense que cela est dû à la faible teneur en oxydes d'alcalino-terreux Na, Sr et Ba qui jouent le rôle de fondants.

Le dépôt du verre de revêtement sur les cœurs par
10 évaporation est particulièrement avantageux car il permet d'atteindre un niveau de conductivité électronique plus élevé que celui du verre de départ, et aussi de former une couche de verre non fusible en masse.

Des écrans de type FED formés avec les espaceurs
15 des Exemples 1 à 3 et des substrats en verre CE1 ne montrent pas de phénomènes d'assombrissement/brillance, ni de vieillissement à proximité des espaceurs. La tenue mécanique de l'écran est satisfaisante, en particulier lors de l'étape de scellement des bords.

Tableau 1

Composition		CE1	CE2	CE3
(A')	SiO ₂	73,0	52	71,7
(C')	Al ₂ O ₃	0,4	14	0,3
(D')	ZrO ₂	2,1		
(E')	LiO ₂		5	
	NaO ₂	4,7		12,6
	K ₂ O	3,9		
(F')	MgO	0,2	15	6,1
	CaO	11,3		9,3
	SrO	4,4		
(H')	ZnO		2	
(G')	Y ₂ O ₃		2	
	La ₂ O ₃		10	
Propriétés				
σ (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹), à 50°C		3×10^{-17}		3×10^{-12}
E (GPa)		77	107	73
T _{strain} (°C)		587		507
α (10 ⁻⁷ K ⁻¹)		79	63	84
Densité		2,64	3,56	2,50

REVENDEICATIONS

1 - Espaceur destiné à maintenir un espace entre deux substrats formés de feuilles de verre, plus particulièrement un espace d'épaisseur limitée, généralement inférieure à quelques millimètres, sur toute la surface des substrats en feuilles, dans un dispositif tel qu'un écran de visualisation, un vitrage isolant sous vide ou une lampe plane; la surface dudit espaceur étant au moins en partie électriquement conductrice, caractérisé par le fait que ledit espaceur est formé d'un cœur ne présentant pas de conductivité électronique, dont la forme et le matériau constitutif sont choisis pour permettre d'assurer la tenue thermo-mécanique des substrats dans le dispositif final, ledit cœur étant revêtu au moins en partie d'au moins une couche d'un verre présentant une conductivité électronique et apte à conférer à l'espaceur une conductivité électronique de 10^{-13} à $10 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 50°C .

2 - Espaceur selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il présente une conductivité électronique de 10^{-12} à $10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

3 - Espaceur selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le verre constituant une couche de revêtement comprend au moins 1% molaire, de préférence au moins 5% molaire, d'au moins un oxyde d'un élément de transition des groupes IB, IIIB, VB, VIB, VIIB et VIII de la Classification Périodique des Eléments pouvant exister sous plusieurs degrés d'oxydation.

4 - Espaceur selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le ou les éléments de transition sont choisis parmi V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Tm et Yb.

5 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le verre constituant une

couche du revêtement est un verre présentant la composition suivante, en % molaire, pour un total de 100% molaire :

5	(A) SiO_2	25-75
	(B) au moins un oxyde d'un élément de transition tel que défini à l'une des revendications 3 et 4	1-30
10	(C) Al_2O_3	0-40
	(D) ZrO_2	0-10
	(E) au moins l'un parmi Li_2O , Na_2O et K_2O ...	0-10
15	(F) au moins l'un parmi MgO , CaO , SrO et BaO	0-40
	(H) B_2O_3	0-30
20	(I) P_2O_5	0-5
	(J) TiO_2	0-10
	(K) ZnO	0-10
25	(M) les additifs usuels	0-1
	(N) les impuretés usuelles	complément à 100% molaire

30

6 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que le revêtement est un revêtement à une couche.

35 7 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'une couche du verre de revêtement a une épaisseur de 1 à 10 000 nm, de préférence de 1 à 2000 nm.

40 8 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'entre le cœur et le revêtement a été disposée au moins une couche d'au moins un agent améliorant l'adhésion et/ou l'accrochage du revêtement sur le cœur.

45 9 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le cœur est fait d'une matière choisie parmi les verres, tels que les verres

sodocalciques, les verres de type alumino-silicate et les verres de type borosilicate ; les céramiques ; et les polymères, ledit cœur étant avantageusement constitué du même verre que celui formant les substrats avec lesquels l'espaceur est destiné à être utilisé.

10 - Espaceur selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le cœur est un verre ayant un coefficient de dilatation entre 20 et 300°C compris entre 60×10^{-7} et $105 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, de préférence compris entre 60×10^{-7} et $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, en particulier compris entre 75×10^{-7} et $95 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, le coefficient de dilatation pour un verre de type borosilicate pouvant être compris entre 30×10^{-7} et $50 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

11 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le cœur est un verre ayant une température correspondant au Strain Point supérieure à 500°C.

12 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le cœur est un verre ayant un module élastique supérieur à 90 GPa, de préférence supérieur à 100 GPa, en particulier supérieur à 130 GPa.

13 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le cœur est un verre présentant la composition suivante, en % molaire, pour un total de 100% molaire :

	(A') SiO_2	25-75
30	(C') Al_2O_3	0-40
	(D') ZrO_2	0-10
	(E') au moins l'un parmi Li_2O , Na_2O et K_2O ...	0-10
35	(F') au moins l'un parmi MgO , CaO , SrO et BaO	0-40
	(G') au moins un oxyde d'au moins l'un parmi Y, La et les éléments de la série des lanthanides	0-25
40	(H') B_2O_3	0-30

	(I') P_2O_5	0-5
	(J') TiO_2	0-10
5	(K') ZnO	0-10
	(L') azote sous forme combinée	0-20
	(M') les additifs usuels	0-1
10	(N') les impuretés usuelles	complément à 100% molaire

14 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à
15 13, caractérisé par le fait que le cœur de l'espaceur a une
forme prismatique notamment de pilier ou de poutrelle
allongée, cylindrique ou sphérique.

15 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à
14, caractérisé par le fait qu'il présente une résistance
20 électrique au passage du courant comprise entre 10^{-5}
et $10^7 \text{ G}\Omega$.

16 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à
15, caractérisé par le fait qu'il présente une densité
supérieure à 3.

25 17 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à
16, caractérisé par le fait qu'il est de couleur noire ou
sombre.

18 - Espaceur selon l'une des revendications 1 à
17, du type de ceux présentant la forme de piliers ou de
30 poutrelles allongées, caractérisé par le fait que des
électrodes métalliques ont été déposées sur les sections
des piliers ou les arêtes des poutrelles allongées pour
faciliter l'évacuation des charges de surface depuis
l'espaceur vers les électrodes disposées sur les substrats.

35 19 - Procédé de fabrication d'un espaceur tel que
défini à l'une des revendications 1 à 18, caractérisé par
le fait qu'on dépose au moins une couche de verre de
revêtement sur au moins une partie d'au moins un élément
choisi parmi un cœur déjà fabriqué ou un élément obtenu à
40 un stade de la fabrication de ce dernier, le verre utilisé

pour le dépôt ayant une composition choisie pour que, si cette composition est modifiée lors du dépôt, elle soit dans le produit fini la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 7.

- 5 20 - Procédé de fabrication selon la revendication 19, caractérisé par le fait que le cœur est fabriqué par les opérations successives suivantes :
- étirage d'un barreau primitif de section polygonale, avantageusement poli sur toutes ses faces latérales ;
 - 10 - découpe du barreau étiré en plusieurs tiges ;
 - rassemblement de ces tiges parallèlement les unes aux autres de telle sorte qu'elles soient bien tenues ;
 - découpe à une longueur désirée pour former des espaceurs ;
 - 15 - éventuellement polissage des extrémités des espaceurs tous ensemble ; et
 - désolidarisation des espaceurs les uns des autres, les opérations de dépôt de la ou des couches de revêtement étant effectuées sur le barreau primitif avant qu'il ne
 - 20 soit étiré et/ou la tige avant qu'elle ne soit découpée à la longueur désirée et/ou sur les extrémités des espaceurs rassemblés et/ou sur les espaceurs individuels.
- 21 - Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé par le fait que l'on forme la ou les
- 25 couches de revêtement par évaporation, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :
- dans une enceinte sous vide, déposer au moins un élément à revêtir placé sur un support et placer un récipient réfractaire contenant le verre à déposer ;
 - 30 et
 - chauffer le récipient réfractaire à une température comprise entre 500 et 2000°C tout en maintenant le ou les éléments à revêtir à une température inférieure, pour créer des conditions dans lesquelles le verre se
 - 35 sublime et vient former une couche de revêtement à la surface du ou des éléments à revêtir.

22 - Procédé selon l'une des revendications 19 et 20, caractérisé par le fait que l'on forme la ou les couches de revêtement par pulvérisation, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- 5 - dans une enceinte contenant un gaz sous faible pression, placer une cible constituée du verre à déposer face à au moins un élément à revêtir ;
- provoquer l'ionisation du gaz contenu dans l'enceinte ; et
- 10 - contrôler le potentiel électrique de la cible de telle sorte que des particules gazeuses viennent par bombardement de la cible en détacher de la matière, laquelle vient ensuite se déposer sur le ou les éléments à revêtir.

15 23 - Procédé selon l'une des revendications 19 à 22, caractérisé par le fait que l'on dépose sur les éléments à revêtir au moins une couche d'un agent améliorant l'adhésion ou l'accrochage du revêtement avant de procéder au dépôt d'une couche de verre de revêtement.

20 24 - Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé par le fait que l'on applique à l'élément revêtu, constitué par la tige avant découpe à la longueur désirée ou par le coeur final, un traitement thermique sous atmosphère oxydante ou réductrice en vue d'ajuster la

25 conductivité électronique et/ou le coefficient d'émission secondaire et/ou les propriétés diélectriques et/ou l'accrochage du revêtement.

25 - Espaceur obtenu par le procédé tel que défini à l'une des revendications 19 à 24.

30 26 - Utilisation de l'espaceur tel que défini à l'une des revendications 1 à 18 ou fabriqué par le procédé tel que défini à l'une des revendications 19 à 24 comme espaceur pour les écrans de visualisation, les vitrages sous vide et les lampes planes comportant au moins deux

35 feuilles de verre.

27 - Ecran de visualisation, notamment du type plasma ou à émission de champ, en particulier du type à émission de champ, vitrage sous vide et lampe plane comportant au moins deux feuilles de verre espacées par des
5 espaceurs tels que définis à l'une des revendications 1 à 18 ou fabriqués par le procédé tel que défini à l'une des revendications 19 à 24.